

6 Periodicidad en los grupos principales

- 6.1 Introducción
- 6.2 Estados de oxidación
- 6.3 Energías de enlace
- 6.4 Estructuras de sólidos

6.1 Introducción

La existencia de similitudes y de tendencias generales en las propiedades químicas y físicas de los elementos se fue evidenciando progresivamente desde finales del siglo XVIII y a lo largo del siglo XIX y fue el origen de la organización periódica de los elementos en forma de tabla. Este tema se centra en las herramientas fundamentales que permiten racionalizar y sistematizar la reactividad y estructura de los compuestos químicos, complementando los aspectos ya estudiados en los temas anteriores dedicados a la reactividad ácido-base y redox y a los compuestos del hidrógeno.

Algunas tendencias periódicas que ocurren en las propiedades químicas de los elementos que se discuten a lo largo de este tema y el siguiente, o ya vistas en temas anteriores, son:

- a) Las propiedades “anómalas” de los elementos del segundo periodo, de litio a flúor.
- b) Las propiedades “anómalas” de los elementos de postransición, relacionadas con la contracción del bloque *d* (de galio a bromo) o con la contracción de los lantánidos (talio y elementos siguientes).
- c) Las relaciones diagonales entre litio y magnesio, berilio y aluminio o boro y silicio.
- d) El llamado efecto del par inerte y la variación de los estados de oxidación de los elementos del bloque *p* en intervalos de dos unidades (frente a la variación en intervalos de 1 de los metales de transición).
- e) Tendencias en la basicidad y electropositividad de los elementos (tanto verticales en un grupo como horizontales a lo largo de los periodos).
- f) Tendencias en el tipo de enlace con la posición de los elementos en la tabla periódica y con el estado de oxidación para un elemento dado.
- g) Tendencias en la estabilidad de los compuestos y regularidades en los métodos usados para extraer los elementos de los compuestos.

6.2 Estados de oxidación

La tabla 6.1 recoge los estados de oxidación más comunes en los elementos de los grupos principales, teniendo en cuenta los siguientes criterios:¹

- a) El estado de oxidación 0, correspondiente al estado elemental, se lista sólo en el caso de los gases nobles, nitrógeno, oxígeno y azufre, por ser el único estado de oxidación estable o por ser especialmente relevante en la química de dichos elementos (por ejemplo, por su estabilidad termodinámica o cinética).
- b) No se han recogido todos los estados de oxidación conocidos para cada elemento. Para el nitrógeno, por ejemplo, se conocen compuestos en todos los estados de oxidación posibles entre -3 y +5, tanto pares como impares. En general, se han omitido los estados de oxidación que solamente son usuales en especies con enlaces E-E entre átomos del elemento considerado (ver debajo).
- c) A modo orientativo, se han subrayado los estados de oxidación más relevantes cuando el elemento puede presentar varios. Estos estados de oxidación suelen corresponderse con los más estables, pero en la correcta interpretación de la tabla tendría que considerarse que la estabilidad puede tener un origen cinético o termodinámico. Además, la estabilidad relativa de los estados de oxidación puede

¹ Se puede consultar un listado completo de los estados de oxidación conocidos para cada uno de los elementos en http://en.wikipedia.org/wiki/List_of_oxidation_states_of_the_elements

cambiar en función de los elementos a los que se enlace el elemento considerado y de condiciones como el pH.

El estudiante debería de utilizar los diagramas de Frost (o de Latimer) suministrados en el Anexo 3 (tema 3) para hacerse una mejor idea de la estabilidad relativa de los estados de oxidación en disolución acuosa ácida o básica. Por otra parte, el concepto de estado de oxidación como la carga que tendría un elemento en un compuesto si los enlaces que formara fuera iónicos, no es particularmente útil cuando se consideran compuestos con enlaces con elevado predominio covalente (por ejemplo, muchos compuestos de carbono) o que forman cadenas por concatenación de enlaces entre elementos iguales.

Tabla 6.1. Estados de oxidación más comunes en los elementos de los grupos principales

1							18
H -1, +1	2	13	14	15	16	17	He 0
Li +1	Be +2	B +3	C +2, <u>±4</u>	N -3, 0, +3, +5	O <u>-2</u> , -1, 0	F -1	Ne 0
Na +1	Mg +2	Al +3	Si <u>±4</u>	P -3, +3, <u>±5</u>	S <u>-2</u> , 0, +4, <u>±6</u>	Cl <u>-1</u> , +1, 3, 5, <u>7</u>	Ar 0
K +1	Ca +2	Ga +1, <u>±3</u>	Ge +2, <u>±4</u>	As <u>±3</u> , <u>±5</u>	Se -2, +4, <u>±6</u>	Br <u>-1</u> , +1, 3, 5, 7	Kr 0, 2
Rb +1	Sr +2	In +1, <u>±3</u>	Sn <u>±2</u> , +4	Sb <u>±3</u> , <u>±5</u>	Te -2, +4, +6	I <u>-1</u> , +1, 3, 5, 7	Xe 0, 2, 4, 6, 8
Cs +1	Ba +2	Tl <u>±1</u> , +3	Pb <u>±2</u> , +4	Bi <u>±3</u> , +5	Po -2, +2, +4, +6		

* En su caso, el estado o estados de oxidación subrayados son los más estables.

La observación de la tabla 6.1 permite extraer las siguientes conclusiones:

- Todos los elementos de los grupos principales cuentan con estados de oxidación positivos, salvo O, F, He, Ne, Ar.
- El máximo estado de oxidación positivo en cada elemento se corresponde con el número máximo de electrones de valencia, salvo los elementos citados en el punto anterior (tampoco para Kr).
- El mínimo estado de oxidación negativo en los no metales se corresponde con el número de electrones de valencia necesarios para completar el octeto.
- En el bloque *p*, son usuales estados de oxidación intermedios entre 0 y el máximo estado de oxidación del grupo. Estos estados de oxidación son pares en los grupos pares e impares en los grupos impares. Por otra parte, se observa una tendencia general a que el estado de oxidación positivo más alto (por ejemplo, +3 en el grupo 13) sea más estable en los elementos situados más arriba en el grupo, pero el estado de oxidación inferior (+1, en el mismo grupo) se establezca conforme se baja en el grupo. La tendencia a que los estados de oxidación más altos sean más estables para los elementos de menor tamaño no rige, por las razones que veremos posteriormente, para los elementos cabecera a partir del nitrógeno.
- Los gases nobles Kr y Xe se combinan con otros elementos en compuestos en los que adoptan estados de oxidación positivos.

En los apartados siguientes se intentan racionalizar algunas de las observaciones anteriores.

La carga iónica en los metales del bloque s. Los metales del bloque *s* forman generalmente enlaces iónicos en los que el estado de oxidación del metal coincide con su carga iónica. Unos simples ciclos termoquímicos nos permiten entender por qué el potasio forma cationes monopositivos K^+ mientras que el magnesio los forma dipositivos Mg^{2+} . Los ciclos termoquímicos analizados (figura 6.1) comparan la energía de formación de los cloruros metálicos MCl y MCl_2 para potasio y magnesio. Se ha considerado, para simplificar, la formación de pares iónicos en estado gas a partir de los elementos en estado atómico.

Las energías reales de formación de los sólidos iónicos a partir de los elementos en su estado normal son diferentes, ya que intervienen además otros parámetros como la energía de sublimación del metal o la de disociación del halógeno, pero el origen de las diferencias de estabilidad entre los cloruros formados es esencialmente el mismo.

La formación de un dicatión M^{2+} es siempre menos favorable que la de un monocatión M^+ ya que es necesario invertir energía para arrancar un segundo electrón (incluso más que para arrancar el primero). Sin embargo, la formación de un par iónico MCl_2 devuelve unas cuatro veces más de energía que la formación de MCl ya que, sin contar con las diferencias de radio entre M^+ y M^{2+} , en el primer caso se forman dos enlaces MCl , en lugar de con uno, y la fortaleza de cada enlace es doble al ser la carga catiónica de $2+$ en lugar de $1+$.

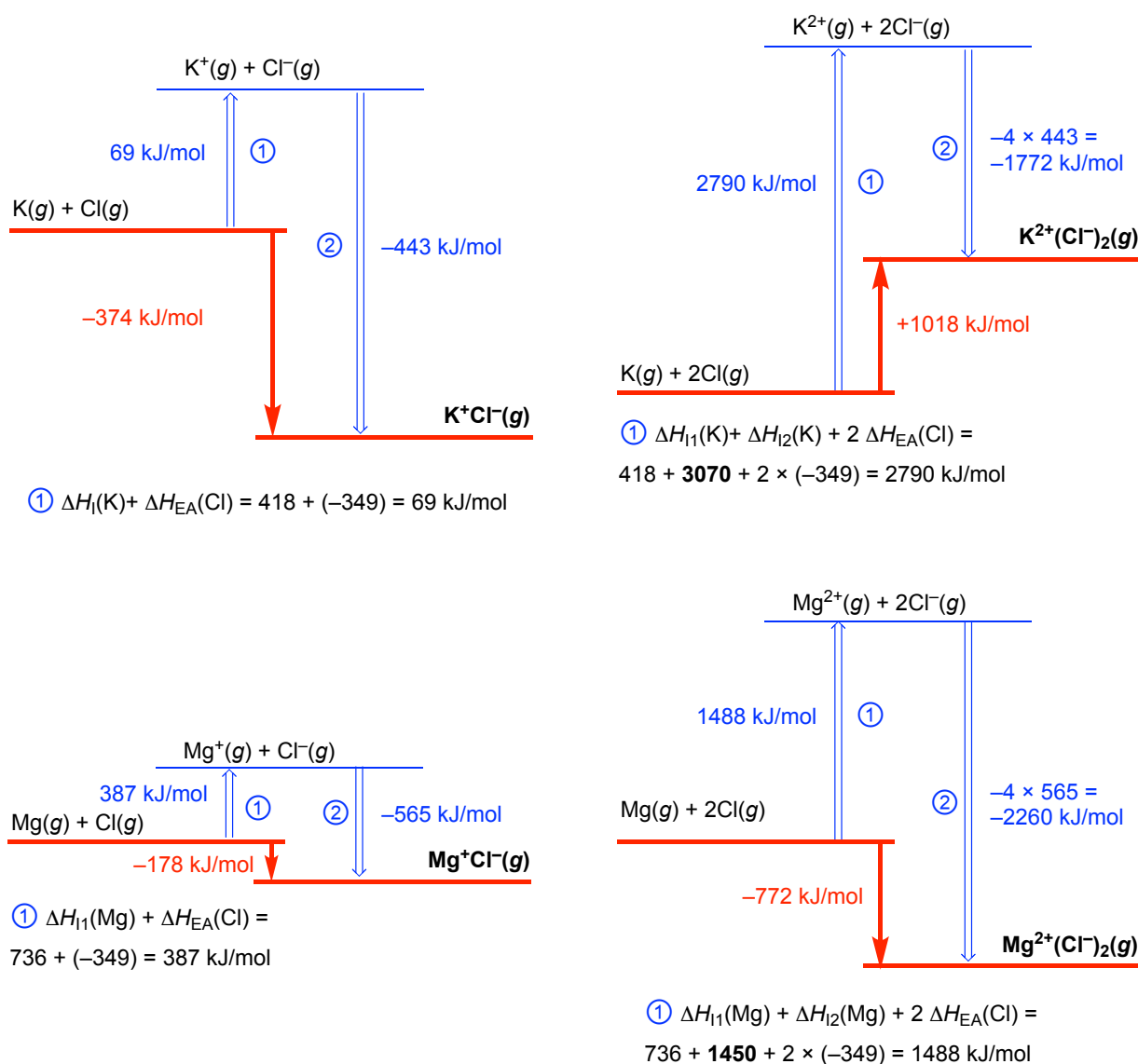


Figura 6.1. Balance energético para la formación de un mol de pares iónicos de $MCl_n(g)$. La entalpía del proceso directo (flecha rellena) es igual a la suma de las entalpías de los procesos (flechas huecas):

- ① Entalpía de formación de los iones gaseosos a partir de los átomos, calculada a partir de las entalpías de ionización (ΔH_i) y de afinidad electrónica (ΔH_{EA}) correspondientes.
- ② Entalpía de formación de los pares iónicos a partir de los iones, que ha sido estimada mediante la ley de Coulomb:

$$E = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{N_A z_+ z_- e^2}{d}$$

$z_+, z_- =$ cargas iónicas (catión, anión)
 $d =$ distancia entre catión y anión (por cada enlace MCl formado)

Obsérvese que esta energía es para MCl_2 cuatro veces superior que para MCl , pues el catión tiene doble carga y atrae a dos aniones (para simplificar se ha supuesto que la distancia catión-anión es igual en ambos casos).

En el balance global, la formación de KCl_2 está desfavorecida frente a la de KCl porque la mayor energía del enlace iónico no compensa el elevado segundo potencial de ionización del potasio (3070 kJ/mol). Este elevado potencial de ionización se debe a que el electrón afectado pertenece a una capa anterior a la de valencia. En cambio, la formación de MgCl_2 es más favorable que la de MgCl ya que la mayor energía de enlace compensa sobradamente la energía invertida en arrancar el segundo electrón de la capa de valencia.

El modelo desarrollado en las líneas anteriores es útil para justificar los estados de oxidación de los compuestos marcadamente iónicos de los elementos del bloque *s*. El modelo iónico es, sin embargo, claramente insuficiente para tratar muchos de los compuestos del bloque *p* (o del bloque *d*). Los mayores potenciales de ionización de estos elementos, sobre todo en estados de oxidación elevados, no pueden ser compensados mediante meras atracciones electrostáticas y un modelo de enlace covalente es el más apropiado para explicar su comportamiento.

*Los compuestos esencialmente iónicos con cationes de carga 3+ son escasos
y con cationes de carga 4+ extremadamente raros*

El efecto del par inerte en el bloque *p*. Un balance energético similar al desarrollado en el apartado anterior explica la tendencia que tienen los bajos estados de oxidación a estabilizarse al bajar en un grupo. Por ejemplo, los dos estados de oxidación a considerar para un elemento E del grupo 13 son I y III. La modificación de su estabilidad relativa puede observarse en los siguientes ejemplos:

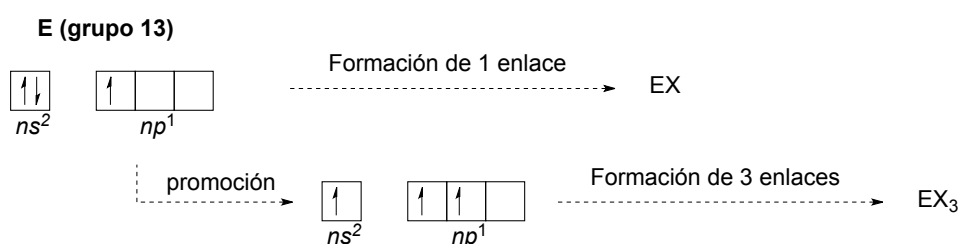
Ejemplo a) Potenciales de reducción en condiciones normales, grupos 13 y 14

Elemento	$E^0 [\text{M}^{3+}(\text{ac})/\text{M}^+(\text{ac})]$	Elemento	$E^0 [\text{MO}_2(\text{s})/\text{M}^{2+}(\text{ac})]$
Boro	Sólo estable en E.O. III	Carbono	--
Aluminio	Sólo estable en E.O. III	Silicio	Sólo estable en E.O. IV
Galio	Sin datos	Germanio	-0,370 V (GeO_2/GeO , medio ácido)
Indio	-0,444 V (medio ácido)	Estaño	-0,055 V (medio ácido)
Talio	+1,25 V (medio ácido)	Plomo	+1,468 V (medio ácido)

Ejemplo b) Estabilidad de los trihaluros de Talio

TlF_3	Estable hasta 500 °C
TlCl_3	Descompone a TlCl y Cl_2 a partir de 40 °C
TlBr_3	Descompone a temperatura más baja que el cloruro para dar inicialmente Br_2 y TlBr_2 ($= \text{Tl}^{\text{I}}[\text{Tl}^{\text{III}}\text{Br}_4]$)
TlI_3	En realidad es $\text{Tl}^{\text{I}}(\text{I}_3)$
$\begin{array}{rcl} \text{Tl}^{3+}(\text{ac}) + 2\text{e}^- & \rightarrow & \text{Tl}^+(\text{ac}) & E^0 = 1,25 \text{ V} \\ -1 \times \text{I}_3^-(\text{ac}) + 2\text{e}^- & \rightarrow & 3 \text{I}^-(\text{ac}) & E^0 = 0,55 \text{ V} \\ \hline \text{Tl}^{3+}(\text{ac}) + 3 \text{I}^-(\text{ac}) & \rightarrow & \text{Tl}^+ + \text{I}_3^- & E^0 = 1,25 - 0,55 = 0,7 \text{ V} \end{array}$	

La formación tres enlaces en una especie trivalente EX_3 favorece su estabilidad con respecto a la de una especie monovalente EX en la que únicamente se forma uno. Sin embargo, la formación de tres enlaces es penalizada por la necesaria promoción de uno de los electrones de E desde un orbital *ns* a uno *np*:



Los enlaces más débiles que forman los elementos más pesados son menos eficaces para compensar la energía de promoción electrónica, lo que explica la estabilización del estado de oxidación inferior en

dichos elementos. En el estado de oxidación inferior, el par de electrones del orbital *s* no participa en la formación de enlaces y, por ello, este fenómeno es denominado *efecto del par inerte*.

Los elementos cabecera. Los elementos cabecera del bloque *p*, sobre todo nitrógeno, oxígeno y flúor, presentan diferencias de comportamiento químico muy notable con el resto de elementos de su grupo. Es habitual que su comportamiento no siga las tendencias periódicas verticales de su grupo, como es el caso de la estabilidad relativa de sus estados de oxidación. Por ello, muchos libros de Química Inorgánica optan por estudiar separadamente los elementos cabecera del resto de elementos del grupo. Podemos señalar tres razones principales que justifican la excepcionalidad del comportamiento químico de estos elementos:

- No forman compuestos hipervalentes (no sobrepasan el octeto) lo que se suele justificar por la única disponibilidad de orbitales de valencia 2*s* y 2*p*.
- Están entre los elementos más electronegativos de la tabla periódica (al menos N, O y F, tabla 6.2).
- Su tamaño es muy inferior al del los elementos de los siguientes periodos (tabla 6.3).

Tabla 6.2. Valores de electronegatividad de Pauling (χ^P) para los elementos de los grupos principales

1						
H						
2,2	2	13	14	15	16	17
Li	Be	B	C	N	O	F
1,0	1,6	2,0	2,6	3,0	3,4	4,0
Na	Mg	Al	Si	P	S	Cl
0,9	1,3	1,6	1,9	2,2	2,6	3,2
K	Ca	Ga	Ge	As	Se	Br
0,8	1,0	1,8	2,0	2,2	2,6	3,0
Rb	Sr	In	Sn (II / IV)	Sb	Te	I
0,8	0,9	1,8	1,8 / 2,0	2,1	2,1	2,7
Cs	Ba	Tl (I / III)	Pb (II / IV)	Bi	Po	At
0,8	0,9	1,6 / 2,0	1,9 / 2,3	2,0	2,0	2,2

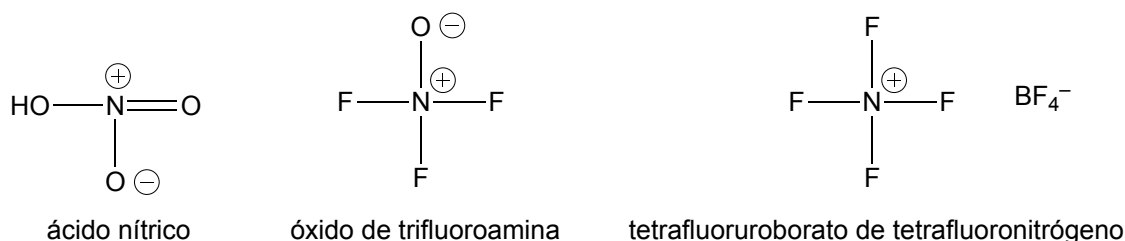
Tabla 6.3. Radios covalentes de los elementos del bloque *p* (en pm; 100 pm = 1 Å)

	13	14	15	16	17
H 37 ◦	B 88 ◦	C 77 ◦	N 75 ◦	O 73 ◦	F 71 ◦
	Al 130 ◯	Si 118 ◯	P 110 ◯	S 103 ◯	Cl 99 ◯
	Ga 122 ◯	Ge 122 ◯	As 122 ◯	Se 117 ◯	Br 114 ◯
	In 150 ◯	Sn 140 ◯	Sb 143 ◯	Te 135 ◯	I 133 ◯
	Tl 155 ◯	Pb 154 ◯	Bi 152 ◯		

Entre las propiedades químicas específicas de los elementos cabecera el bloque *p*, muchas de las cuáles ya han sido tratadas en temas anteriores, podemos destacar:

- La mayor estabilidad termodinámica de los alótropos con enlaces múltiples entre átomos, por ejemplo O_2 comparado con S_8 , N_2 comparado con P_4 , etc. (tema 4). Esta característica se refleja también en los compuestos de estos elementos, por ejemplo, CO_2 (molecular) frente a SiO_2 (red infinita, ver tema 7) y será estudiada en el apartado 6.3.
- La reducida tendencia de los elementos cabecera a alcanzar el máximo estado de oxidación del grupo en sus compuestos a partir de nitrógeno. Así, por ejemplo, no se conocen ni NF_5 ni OF_6 , mientras que PF_5 y SF_6 son estables.
- Los números de coordinación más bajos que presentan en comparación con los de los elementos de periodos siguientes, los cuáles se comportan como ácidos de Lewis incluso cuando se completa el octeto (por ejemplo, SiF_4 es un ácido de Lewis pero no CF_4 , ver tema 3).
- La mayor velocidad de las reacciones de sustitución nucleofílica para los haluros de elementos del tercer y siguientes periodos que hace que, por ejemplo, $SiCl_4$ se hidrolice rápidamente mientras que CCl_4 no lo hace (tema 3).

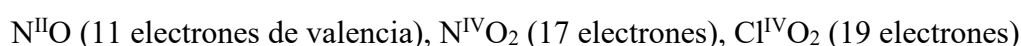
Destacaremos aquí las diferencias observadas en la estabilidad de los estados de oxidación, centrándonos en el caso del nitrógeno. El estado de oxidación V del nitrógeno es fuertemente oxidante, es decir, el máximo estado de oxidación del grupo 15 es mucho menos estable en nitrógeno que en fósforo. Así, por ejemplo, no se conoce NCl_5 pero sí PCl_5 . Este comportamiento contrasta con la estabilización de los altos estados de oxidación que se produce usualmente al subir en un grupo del bloque *p*, tal como se ha comentado anteriormente. Para justificar esta diferencia, puede aducirse que la formación de cinco enlaces de $2c,2e$ no es favorable en el caso del nitrógeno ya que únicamente posee 4 orbitales de valencia ($2s$ y $2p$). Otro argumento que puede utilizarse es que la capacidad de un átomo pequeño como el nitrógeno de coordinar cinco átomos de cloro es reducida. Estos argumentos parecen justificados por el hecho de que sí se conocen especies de nitrógeno en estado de oxidación V pero en las que el índice de coordinación y la covalencia (número de enlaces covalentes) es inferior a cinco:



Sin embargo, las especies de nitrógeno en estado de oxidación V son generalmente oxidantes ya que presentan separación de cargas (el “quinto” enlace es iónico) con carga positiva sobre el nitrógeno, lo que no es muy favorable debido a la elevada electronegatividad del nitrógeno.

Por otra parte, la fortaleza del enlace triple en la molécula de N_2 (946 kJ/mol) es responsable de la estabilidad del estado de oxidación cero en el nitrógeno [revisar el diagrama de Frost para el nitrógeno en el apéndice del tema 3].

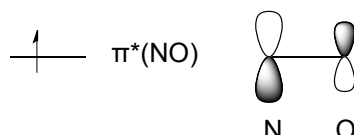
Estados de oxidación intermedios. Los estados de oxidación de la mayoría de elementos de la tabla 6.1 están separados en intervalos de dos unidades y presentan la misma paridad que el número de grupo (son pares en los grupos pares e impares en los impares). Un compuesto EX_n en el que E presente un estado de oxidación intermedio, es decir de paridad distinta a la correspondiente al grupo, tiene un número impar de electrones y, por tanto, es un radical. La existencia de radicales estables es muy rara en los compuestos formados por elementos de los grupos principales, a diferencia de lo que pasa en los compuestos de metales de transición. Algunos ejemplos de radicales estables son:



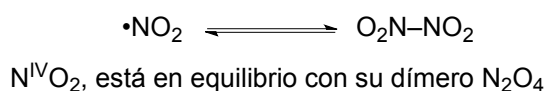
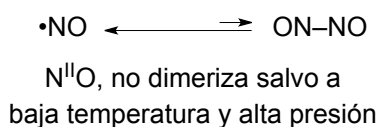
La razón por la que los ejemplos de radicales estables son raros en los grupos principales es que los electrones desapareados se alojan en estos compuestos en orbitales de valencia de naturaleza *s* o *p* que son muy reactivos y tienden a aparearse por acoplamiento de dos radicales. Por el contrario, los radicales

son habituales en los compuestos formados por los metales de transición ya que los electrones desapareados se alojan en orbitales *d* más internos y, por tanto, menos reactivos. En estos elementos, los estados de oxidación comunes pueden encontrarse en intervalos de una unidad como, por ejemplo, en los estados de oxidación II y III del hierro, el segundo de los cuáles tiene 5 electrones de valencia.

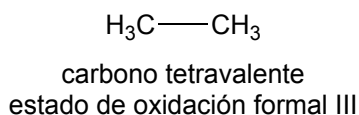
La estabilidad del radical NO, y de otros radicales como los mencionados anteriormente, se debe a que el electrón desapareado no se encuentra alojado en un orbital atómico *s* o *p* centrado exclusivamente en el nitrógeno, como simplificado se representa en ocasiones, sino en el orbital molecular $\pi^*(\text{NO})$ que presenta importante deslocalización en el oxígeno.



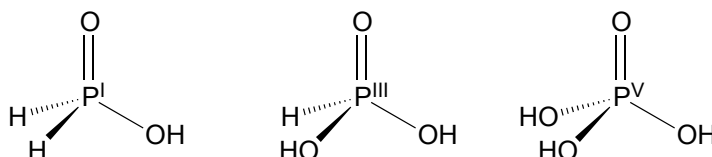
La tendencia de los radicales de los grupos principales a dimerizar formando enlaces con otro radical y apareando sus electrones, se pone de manifiesto también en estos radicales estables, con mayor o menor extensión.



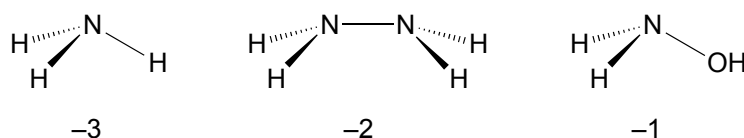
Nótese que la dimerización no supone ningún cambio en el estado de oxidación del nitrógeno. Esta observación nos ilustra el hecho de la presencia de estados de oxidación intermedios en los elementos de los grupos principales es generalmente resultado de la formación de enlaces E-E entre elementos de la misma naturaleza:



Obsérvese que el carbono en el ejemplo anterior es tetravalente pero, formalmente, el estado de oxidación es III. En realidad, el estado de oxidación hay que considerarlo como un formalismo útil en muchos contextos pero no hay que asignarle un significado físico real en compuestos con enlaces covalentes: no representa ni mucho menos la carga real soportada por el átomo considerado. Las limitaciones del concepto en su aplicación a enlaces covalentes se hace patente sobre todo en el caso de enlaces de polaridad muy reducida, como en el ejemplo anterior o como en la serie siguiente, donde los diferentes estados de oxidación asignados al fósforo en compuestos aparentemente muy similares está originado por el orden de electronegatividad $\text{O} > \text{P} > \text{H}$:

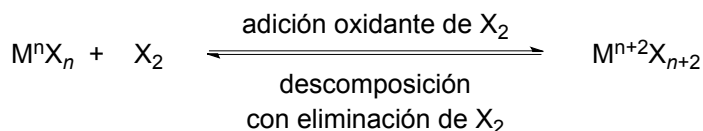


Se conocen compuestos de nitrógeno en todos los estados de oxidación, desde -3 hasta +5, muchos de los cuáles responden a consideraciones análogas a las que acabamos de realizar:



Efecto de los sustituyentes en la estabilidad de los estados de oxidación. Los sustituyentes como fluoruro u óxido favorecen los altos estados de oxidación mientras que sulfuros y yoduros estabilizan los

bajos estados de oxidación. Este hecho se puede racionalizar recordando que los primeros constituyen bases duras (por lo que es de esperar que interaccionen fuertemente con elementos en altos estados de oxidación que son más duros) mientras que los segundos son bases blandas. Una explicación más precisa es la que tiene en cuenta el orden de poder oxidante de los halógenos: $F_2 \gg Cl_2 > Br_2 > I_2$. El flúor es muy oxidante por lo que favorece el desplazamiento del siguiente equilibrio hacia el estado de oxidación más alto (derecha) mientras que el yoduro favorece el desplazamiento en el sentido de la eliminación de halógeno:

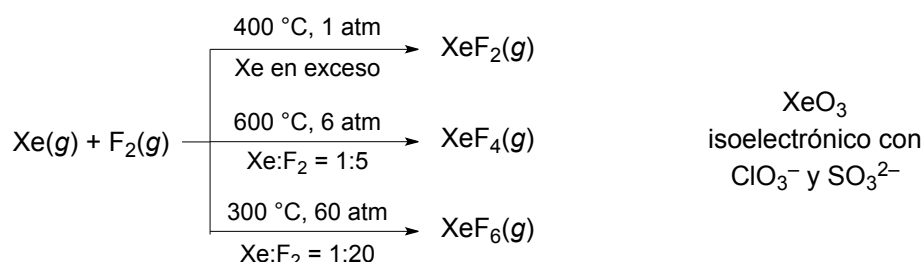


Los gases nobles. Durante mucho tiempo se creyó que los gases nobles eran completamente inertes debido a que tienen a la vez altos potenciales de ionización y bajas afinidades electrónicas, un hecho que se puede relacionar con la presencia de un octeto completo. Sin embargo, esta idea se demostró errónea cuando Neil Bartlett sintetizó el primer compuesto de xenón en 1962. En realidad, la posibilidad de que los gases nobles más pesados pudieran formar compuestos estables ya había sido sugerida anteriormente en base a que los potenciales de ionización de Kr, Xe y Rn, aunque elevados, son sin embargo similares a los de cloro, bromo y yodo que forman compuestos en estados de oxidación positivos con los elementos más electronegativos como oxígeno o flúor (tabla 6.4).

Tabla 6.4. Potenciales de ionización y electroafinidades de los gases nobles (en kJ/mol)

Gas noble	Potencial de ionización	Electroafinidad	Halógeno	Potencial de ionización
He	2378	-48		
Ne	2087	-120	F	1687
Ar	1527	-96	Cl	1257
Kr	1357	-96	Br	1146
Xe	1177	-77	I	1015
Rn	1043			

La química de Xe y Kr es fundamentalmente una química de fluoruros y óxidos y muchos de los compuestos son isoelectrónicos e isoestructurales con fluoruros y óxidos de los halógenos u otros no metales:



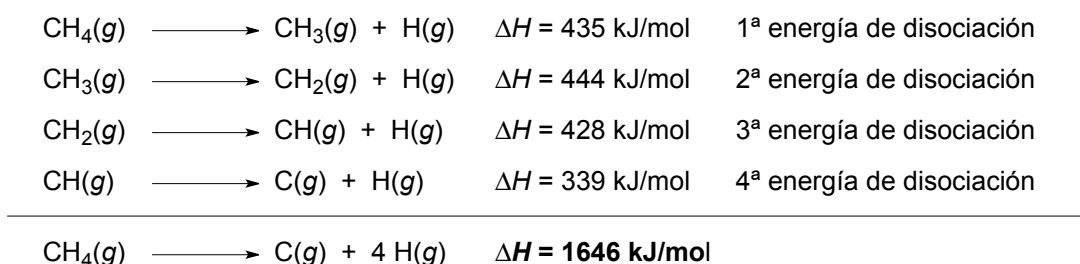
Metales de transición del bloque d. Aunque el comportamiento periódico de los metales de transición no es objeto de estudio del presente curso, sí que será conveniente remarcar aquí dos diferencias importantes en lo que se refiere a los estados de oxidación entre estos metales y los elementos de los grupos principales:

- La primera se refiere al hecho, ya comentado anteriormente, de que los metales del bloque *d* adquieren usualmente estados de oxidación separados por una unidad, en contraste con los intervalos de dos unidades observado en los grupos principales.
- La segunda es que los altos estados de oxidación son más estables en la tercera serie de transición, frente a la observada disminución de la estabilidad de los altos estados de oxidación al bajar en un grupo

principal. La base de esta diferencia se encuentra en los efectos que tiene la contracción de los lantánidos sobre las propiedades de dicha serie de transición, tal como se estudiará en el próximo curso.

6.3 Energías de enlace

La *energía de enlace* se define como el valor medio de las energías de disociación en fase gas de todos los enlaces del mismo tipo en una especie química dada (usualmente a una temperatura de 298 K). La energía de enlace C–H para el metano, por ejemplo, se determinaría así:



$$\text{Energía de enlace C–H en el metano: } \frac{1646}{4} = 412 \text{ kJ/mol}$$

Energía de enlace C–H en tablas: **416 kJ/mol**

Las energías de enlace tabuladas en tablas son generalmente valores promediados para una selección de especies químicas típicas que contienen el tipo de enlace considerado. Las tablas 6.5 a 6.9 recogen una selección de las energías de enlace entre elementos de los grupos principales. La utilidad de estas tablas de energías promediadas se basa en que la energía de enlaces entre dos átomos dados no varía mucho, en general, de una sustancia a otra. No hay que olvidar, sin embargo, que pueden existir variaciones muy importantes en casos como el mostrado en el siguiente ejemplo:

Compuesto	H ₂ N–NH ₂	F ₂ N–NF ₂	O ₂ N–NO ₂	Valor en tablas
Energía de enlace N–N (kJ/mol)	167	88	57	167

En los siguientes apartados se discuten las bases de la periodicidad observada en las energías de enlace.

Enlaces homonucleares sencillos (tabla 6.5).

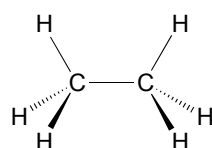
Tabla 6.5. Energías medias de enlace sencillos homonucleares de los elementos de los bloques s y p (en kJ/mol)^a

1						
H–H 432	2	13	14	15	16	17
Li–Li 105	Be–Be (208)	B–B 293	C–C 346	N–N 167	O–O 142	F–F 155
Na–Na 72	Mg–Mg (129)	Al–Al --	Si–Si 222	P–P 201	S–S 226	Cl–Cl 240
K–K 49	Ca–Ca (105)	Ga–Ga 115	Ge–Ge 188	As–As 146	Se–Se 172	Br–Br 190
Rb–Rb 45	Sr–Sr (84)	In–In 100	Sn–Sn 146	Sb–Sb 121	Te–Te (126)	I–I 149

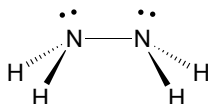
^a Valores tomados de J. E. Huheey, E. A. Keiter, R. L. Keiter, *Química Inorgánica*, 4ª ed., Oxford University Press, 1997.

• *Las energías de enlace se hacen, en general, más débiles al bajar en un grupo.* La energía de un enlace covalente es mayor cuando los orbitales de los átomos o fragmentos enlazados solapan más intensamente. Los átomos de mayor tamaño son más grandes y difusos, solapando menos intensamente y produciendo enlaces menos estables.

• Sin embargo, la energía de enlace en el 2º periodo tiende a ser menor que en el 3º periodo cuando hay un par solitario en el elemento considerado (como es el caso de los compuestos de elementos de los grupos 15 a 17 que no estén en el máximo estado de oxidación del grupo). La razón es que la corta distancia de enlace en el 2º periodo no solamente hace muy fuertes las fuerzas atractivas de enlace sino también las repulsivas entre los pares solitarios:

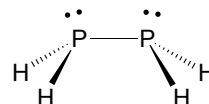


≈ 346 kJ/mol



≈ 167 kJ/mol

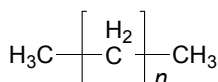
fuerte repulsión entre PS



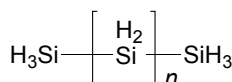
≈ 201 kJ/mol

menor repulsión entre PS
(más alejados)

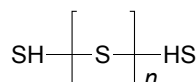
• Los enlaces E–E más estables corresponden (por este orden) a C, B, (Cl), S y Si. Carbono y, en menor medida azufre y silicio, forman numerosos compuestos concatenados con enlaces –E–E–E–. El boro forma numerosas estructuras polinucleares, aunque con características de enlace más complejas, y el cloro sólo se une de forma monovalente consigo mismo.



hidrocarburos



polisilanos

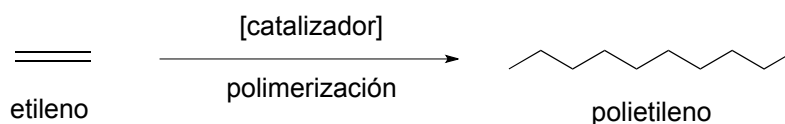


polisulfanos ($n \leq 20$)

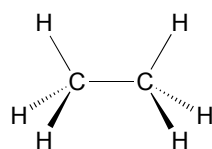
Hay que tener en cuenta, sin embargo, que la capacidad de concatenación de un elemento no viene dada únicamente por la energía de los enlaces E–E sino también por las energías de los enlaces que puede formar con otros elementos. Así, por ejemplo, todos los elementos del grupo 14 tienen una cierta tendencia a la concatenación, aunque esta tendencia disminuye en el orden $C \gg Si > Ge \approx Sn \gg Pb$. Sin embargo, los encadenamientos –Si–Si– son menos usuales que los –Si–O–Si– (típicos de silicatos o siliconas) debido a la gran fortaleza del enlace Si–O.

Enlaces homonucleares múltiples (Tabla 6.6).

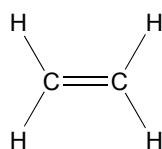
• La energía de un enlace múltiple es generalmente menor que la suma de las energías de los enlaces sencillos análogos. Un enlace múltiple está compuesto por un enlace σ , producto del solapamiento frontal de dos orbitales atómicos, y uno o más enlaces π , producidos por solapamiento lateral de orbitales. El solapamiento lateral π es más débil lo que justifica que, por ejemplo, la energía de un enlace doble C=C (602 kJ/mol) sea inferior a la de dos enlaces sencillos C–C (346 kJ/mol). Por esta razón, las reacciones típicas de muchos enlaces instaurados suponen su transformación en enlaces saturados:



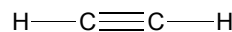
• Sin embargo, los enlaces múltiples son más estables que los sencillos en nitrógeno y oxígeno. La razón no es tanto que los enlaces múltiples en estos elementos sean especialmente fuertes sino que los enlaces sencillos son especialmente débiles (ver arriba). Por ejemplo, el enlace triple N≡N (942 kJ/mol) no es mucho más fuerte que el enlace C≡C (835 kJ/mol). Sin embargo, el primero es 5,6 veces más fuerte que un enlace sencillo N–N mientras que el segundo es sólo 2,4 veces más fuerte que un enlace sencillo C–C.



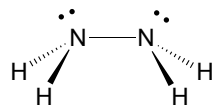
≈ 346 kJ/mol



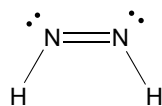
≈ 602 kJ/mol



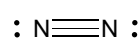
≈ 835 kJ/mol



≈ 167 kJ/mol



≈ 418 kJ/mol



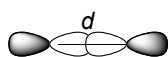
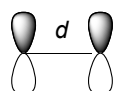
942 kJ/mol

fuerte repulsión entre PS

menor repulsión entre PS

PS orientados en
direcciones opuestas

• *Los enlaces múltiples se debilitan muy fuertemente al bajar en un grupo.* El solapamiento lateral π disminuye mucho más rápidamente que el solapamiento frontal σ con el aumento de la distancia de enlace entre átomos de mayor tamaño.

solapamiento σ solapamiento π d = distancia de enlace

Por ello, los elementos de los grupos principales que forman enlaces múltiples estables son principalmente los del segundo periodo.²

Tabla 6.6. Energías medias de enlace múltiples homonucleares (en kJ/mol)^a

Grupo 14			Grupo 15			Grupo 16	
C–C	C=C	C≡C	N–N	N=N	N≡N	O–O	O=O
346	602	835	167	418	942	142	494
Si–Si	Si=Si		P–P	P=P	P≡P	S–S	S=S
222			201	310	481	226	425
	Ge=Ge		As–As		As=As	Se–Se	Se=Se
	272		146		380	172	272
			Sb–Sb		Sb=Sb	Te–Te	Te=Te
			121?		295	(126)	218

^a Valores tomados de J. E. Huheey, E. A. Keiter, R. L. Keiter, *Química Inorgánica*, 4ª ed., Oxford University Press, 1997.

Enlaces heteronucleares. Los enlaces entre átomos de distinta naturaleza son generalmente más fuertes que los enlaces entre átomos de la misma naturaleza. La energía de enlace se puede considerar como una suma entre:

- La energía de enlace covalente (que es máxima en un enlace homopolar).
- La energía de Madelung (atracción coulombica entre cargas):

$$X^{\delta+}-Y^{\delta-} \quad E_M = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{\delta_+\delta_+e^2}{d}$$

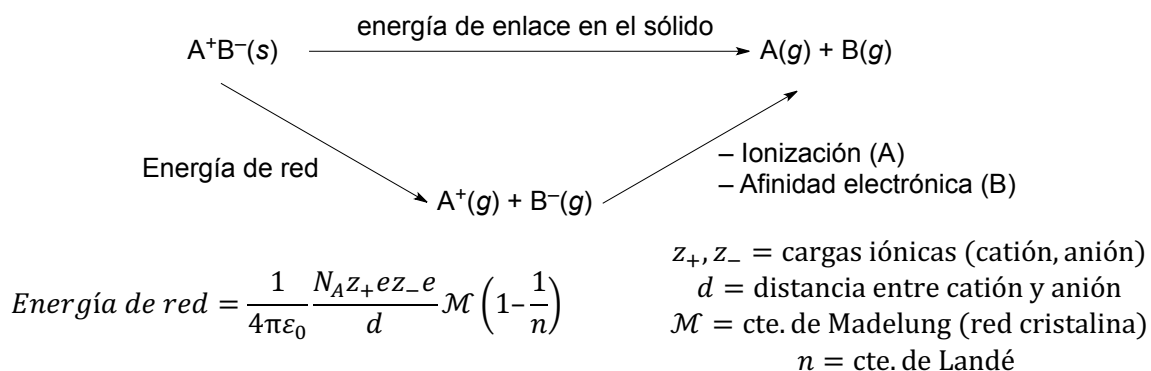
² La falta tradicional de enlaces múltiples para los elementos del tercer periodo y siguientes llevó a la formulación de la regla del enlace doble que afirma que *los elementos químicos con un número principal mayor de dos no forman enlaces múltiples consigo mismo o con otros elementos*. Esta regla se debe de tomar como orientativa y, en su versión más literal, quedó obsoleta con el descubrimiento en 1981 de los primeros compuestos de silicio y fósforo con enlaces dobles. Los enlaces dobles pueden ser estabilizados cinéticamente utilizando grupos electrónicamente o estéricamente adecuados.

- Energía de electronegatividad (la energía asociada al trasvase de carga desde el átomo más electropositivo al más electronegativo del enlace, y que está relacionada con el potencial de ionización y afinidad electrónica).

La energía de un enlace covalente con una cierta ionicidad se puede estimar mediante la *ecuación de Pauling* en la que la energía de enlace un covalente A–B se estima como la media de la de los enlaces A–A y B–B, y la energía aportada por la ionicidad se determina a partir de la diferencia de electronegatividades:

$$D(A-B) = \frac{1}{2}[D(A-A) + D(B-B)] + 100 (\chi_A - \chi_B)^2$$

La energía de enlace en un sólido iónico está relacionada con el potencial de ionización del elemento electropositivo, la electroafinidad del elemento electronegativo y la energía de red. Esta última se puede estimar mediante la ecuación de Born-Landé:



Enlaces E–Hidrógeno. Las energías medias de los enlaces E–H (tabla 6.7) siguen la tendencia esperada de hacerse más fuertes al subir en un grupo. La variación en un periodo es más irregular, pero existe una clara tendencia a que los enlaces sean más fuertes al avanzar en un periodo (con la notable excepción del nitrógeno). El resultado es que los enlaces más fuertes son los que forma el hidrógeno con flúor, oxígeno, cloro y carbono (> 400 kJ/mol). Las consecuencias químicas de estas variaciones ya han sido comentadas en el tema 5.

Tabla 6.7. Energías medias de enlace de los elementos del bloque p con el hidrógeno (en kJ/mol)^a

	13	14	15	16	17
	B–H	C–H	N–H	O–H	F–H
	373	416	391	463	568
	Al–H	Si–H	P–H	S–H	Cl–H
	287	323	321	368	432
	Ga–H	Ge–H	As–H	Se–H	Br–H
	260	289	297	312	366
	In–H	Sn–H	Sb–H	Te–H	I–H
	225	253	257	267	351

^a Valores tomados de J. E. Huheey, E. A. Keiter, R. L. Keiter, *Química Inorgánica*, 4ª ed., Oxford University Press, 1997.

Enlaces E–Flúor. Los compuestos de flúor con elementos del bloque s (y con algunos de los elementos del bloque p) son fundamentalmente iónicos. Las energías de enlace en estos compuestos es de esperar que estén relacionadas con la fortaleza de las atracciones electrostáticas entre los iones constituyentes. Así, el aumento de la carga iónica justifica el aumento sistemático de las energías de enlace que se observa en la tabla 6.8 al pasar del grupo 1 al 2. Sin embargo, las energías de enlace no parecen seguir una variación regular en un grupo, aunque existe una cierta tendencia a que los elementos más pequeños presenten mayores energías de enlace. Estas irregularidades se deben a cambios en el tipo de red en el que cristalizan los diferentes fluoruros.

Contrariamente a lo observado en el bloque s, la fuerza de los enlaces E-flúor disminuye al avanzar en un periodo del bloque p. Esta variación refleja probablemente la menor polaridad de los enlaces, pero también las interacciones π establecidas por los pares solitarios del flúor (figura 6.2), especialmente en el segundo periodo en el que estas interacciones son especialmente fuertes por el pequeño tamaño de los átomos implicados.

Tabla 6.8. Energías de enlace para fluoruros de los elementos de los bloques s y p (en kJ/mol), en los estados de oxidación máximos del grupo, salvo en los casos marcados con asterisco

1	2	13	14	15	16	17
H-F 565						
Li-F 573	Be-F 632	B-F 613	C-F 485	N-F 283*	O-F 190*	F-F 155
Na-F 477	Mg-F 513	Al-F 583	Si-F 565	P-F 490*	S-F 284	Cl-F 142*
K-F 490	Ca-F 550	Ga-F 469	Ge-F 452	As-F 406	Se-F 285	Br-F 187*
Rb-F 490	Sr-F 553	In-F 444	Sn-F 414	Sb-F 402	Te-F 329	I-F 231
Cs-F 502	Ba-F 578	Tl-F 439*	Pb-F 331	Bi-F 297		

Así, en moléculas con átomos deficientes en electrones, como es el caso del boro tricoordinado, el orbital vacío p_z interacciona con el par solitario del flúor de la misma simetría fortaleciendo el enlace y resultando en elevadas energías de enlace. Una interacción similar, pero en la que están implicados los orbitales $3d$ del silicio, se propone como explicación a la fortaleza de los enlaces Si-F. En moléculas ricas en electrones, como es el caso del nitrógeno trivalente (también para oxígeno y el propio flúor), el enlace se debilita por la interacción repulsiva del par solitario del flúor con el par solitario del nitrógeno.

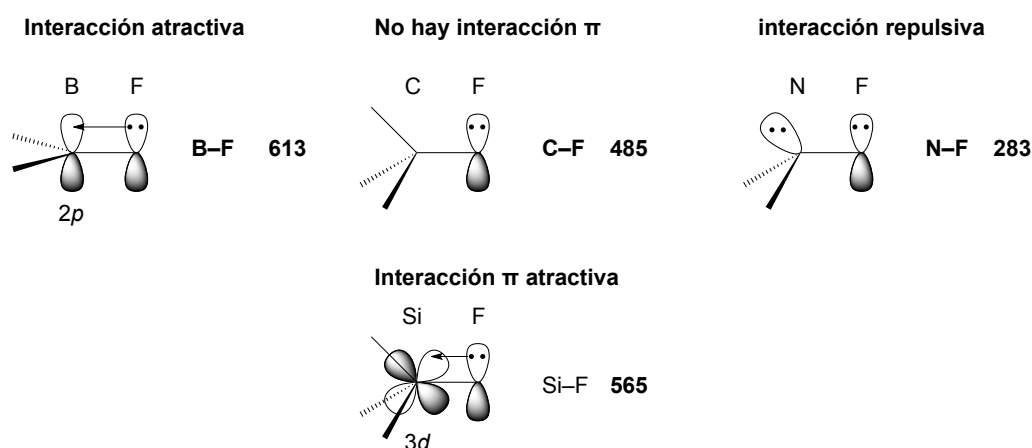


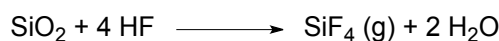
Figura 6.2. Interacciones π entre un par solitario del flúor y orbitales de los átomos de boro, carbono, nitrógeno (en estado de oxidación III) y silicio. Las interacciones con los orbitales vacíos representados de boro y silicio son atractivas y refuerzan el enlace. La interacción con el par solitario del nitrógeno es repulsiva y debilita el enlace. En carbono, la interacción repulsiva es únicamente con los pares de enlace C-H y, por tanto, es mucho menor que en el caso anterior.

Como balance de estas interacciones, se puede destacar:

a) La debilidad de los enlaces de flúor con nitrógeno, oxígeno y flúor, y en general con otros elementos de la derecha de la tabla periódica. La especial debilidad de los enlaces F-F explica la elevada reactividad del F_2 , tal como se comentó en el tema 4. Otra consecuencia química es la capacidad de los compuestos de flúor con elementos de la derecha de actuar como buenos agentes fluorantes:



b) *La fortaleza de los enlaces de flúor con boro, aluminio y silicio.* Una consecuencia química de esta fortaleza es, por ejemplo, la capacidad del ácido fluorhídrico de atacar el vidrio, una propiedad que se aprovecha, por ejemplo, para esmerilar o marcar el vidrio.



Enlaces E–oxígeno. El comportamiento general de las energías medias de los enlaces E–O (tabla 6.9) es muy similar a la discutida anteriormente para flúor: las tendencias químicas de los óxidos son más similares a las de los fluoruros que a las de los compuestos con hidrógeno.

En el segundo periodo, los enlaces dobles C=O, N=O (y O=O) son más fuertes que dos enlaces sencillos pero en el tercer periodo el resultado es el opuesto. Esto explica que el CO₂ sea un gas formado por moléculas discretas con enlaces C=O, mientras que el SiO₂ forma redes covalentes con elevados puntos de fusión, constituidas por enlaces –Si–O–Si–.

Tabla 6.9. Energías de enlace sencillo y doble del oxígeno con algunos elementos de los grupos principales (en kJ/mol)

1									
H–O 459	13		14		15		16		17
	B–O 536	C–O 358	C=O 799	N–O 201	N=O 607	O–O 142	O=O 494	F–O 189	
	Al–O 585	Si–O 452	Si=O 590	P–O 335?	P=O ≈544	S–O 265	S=O 532	Cl–O 218	
		Ge–O 363		As–O 301	As=O ≈389	Se–O 343		Br–O 201	
				Sb–O 314		Te–O 268		I–O 201	

Tendencias en las energías de enlace E–halógeno. La energía de enlace disminuye en el orden F > Cl > Br > I (tabla 6.9).

Tabla 6.10. Comparación de las energías de enlace con hidrógeno y halógeno de algunos no metales (en kJ/mol)

C–H 416	C–F 485	C–Cl 327	C–Br 285	C–I 213
Si–H 323	Si–F 565	Si–Cl 381	Si–Br 310	Si–I 234
Ge–H 289	Ge–F 471	Ge–Cl 340	Ge–Br 281	Ge–I 214
N–H 391	N–F 272	N–Cl 190	N–Br --	N–I --
P–H 322	P–F 490	P–Cl 322	P–Br 264	P–I 184
As–H 297	As–F 487	As–Cl 309	As–Br 256	As–I --

6.4 Estructuras de los sólidos

Algunas características estructurales de los sólidos, y por tanto de sus propiedades y aplicaciones, son periódicas ya que dependen en gran medida del tipo de enlace y el número de coordinación de los átomos,

parámetros que tienen un comportamiento periódico. Esta sección aborda la racionalización de las estructuras de los sólidos partiendo de estas premisas.

El tipo del enlace que da cohesión a un sólido determina muchas de sus propiedades. Esta observación es la base de la clasificación más común de los sólidos inorgánicos que diferencia entre sólidos metálicos, iónicos, covalentes y moleculares.

Sólidos metálicos. El enlace metálico es un enlace deslocalizado por lo que el número de orbitales de valencia disponibles no determina de forma relevante el índice de coordinación de un átomo en un sólido metálico (ver tema 4). La máxima estabilidad de los sólidos metálicos se alcanza generalmente con números de coordinación altos (habitualmente de 12 y raramente inferiores a 8). Por ello, un buen número de estructuras presentes en los metales se pueden racionalizar mediante modelos simples de empaquetamiento compacto de esferas de igual tamaño, tal como se señaló en el tema 4.

Sólidos iónicos. Las estructuras más características de los sólidos iónicos binarios fueron descritas en el curso de *Enlace químico y estructura de la materia*. Aquí recordaremos únicamente los aspectos más relevantes de lo allí discutido.

Un enlace puramente iónico es el resultado de la atracción únicamente electrostática entre cargas de distinto signo y, por tanto, no es direccional. Al contrario que en un sólido covalente, el número de contraiones en torno a un ion dado no está limitado a ciertas direcciones de enlace determinadas por los orbitales disponibles. Los números de coordinación son altos ya que ello resulta en un aumento de la interacción electrostática y, por tanto, en una mayor estabilidad del sólido. Sin embargo, cationes y aniones deben alternarse en la estructura manteniendo en todo momento la neutralidad eléctrica de la misma, lo que limita los números de coordinación alcanzables. Los índices de coordinación se sitúan generalmente entre 4 y 8 y pueden ser racionalizados en gran medida con un modelo geométrico que usa la relación de radios entre catión y anión y que fue estudiado en el curso anterior. Cuando el catión es mucho más pequeño que el anión (recordemos que el radio iónico de un catión suele ser inferior al de un anión), su índice de coordinación será bajo ya que el número de aniones que pueden rodearle está limitado por la diferencia de tamaños (tabla 6.11). El número de coordinación del anión será igualmente bajo ya que la neutralidad eléctrica de la estructura obliga a que los índices de catión y anión mantengan una relación inversamente proporcional a sus cargas iónicas.

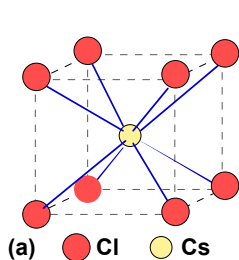
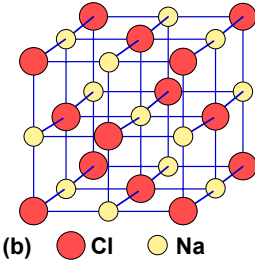
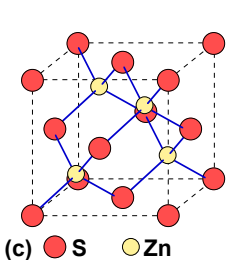
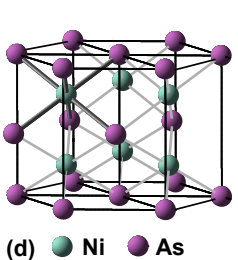
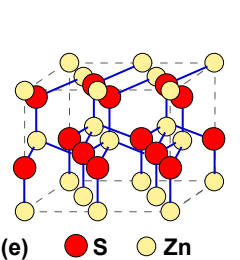
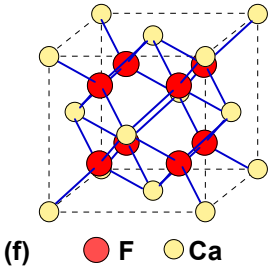
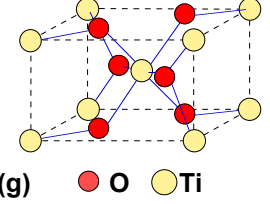
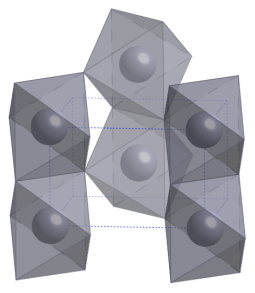
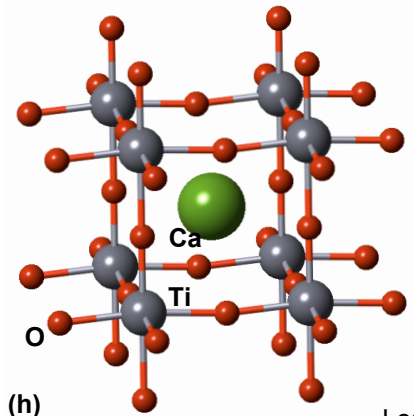
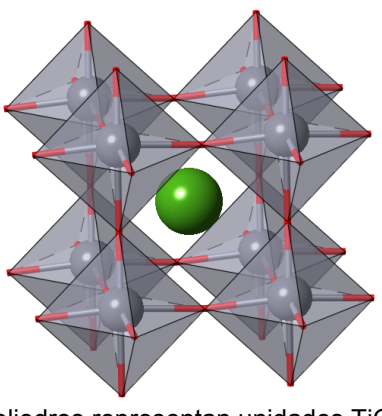
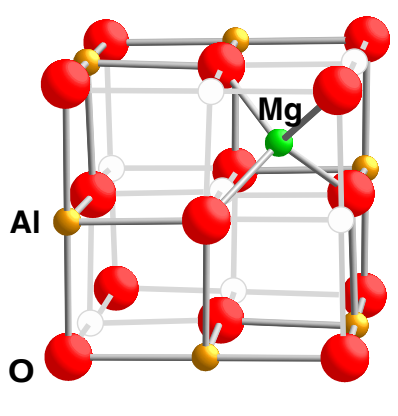
Tabla 6.11. Números de coordinación de algunos cloruros de cationes monocatiónicos

Compuesto	Radios iónicos*		Índices de coordinación	
	Catión (Å)	Anión (Å)	Catión	Anión
Cloruro de cesio	1,67		8	8
Cloruro de rubidio	1,52		6	6
Cloruro de potasio	1,38		6	6
Cloruro de sodio	1,02	1,81	6	6
Cloruro de litio	0,76		6	6
Cloruro de cobre(1+)	0,77		4	4

* R. D. Shannon, *Acta Cryst.* **1976**, *A32*, 751–767.

La tabla 6.12 recoge algunos tipos de estructuras arquetipo para compuestos iónicos binarios y ternarios. La cristalización de un compuesto dado en unos de estos tipos de estructuras puede racionalizarse en función de los índices de coordinación más favorables en función de la relación de radios y de la estequiometría del compuesto necesaria para mantener la neutralidad eléctrica de la estructura (AX, AX₂, etc.). El análisis anterior se basa en un modelo puramente iónico por lo que la polarización de los iones afecta también a la estabilidad de la estructura (por ejemplo, la estructura de NiAs es adoptada principalmente por sales iónicas polarizadas).

Tabla 6.12. Algunas estructuras características de sólidos con carácter iónico significativo*

Tipo de estructura	Tipo de red	Núm. de coord.**	Ejemplos***	Figura
Especies binarias de estequiometría AX				
    				
Cloruro de cesio	Cúbica	(8,8)	CsCl , NH ₄ Cl, CaS, TlSb, CsCN, CuZn	(a)
Cloruro de sodio	Cúbica	(6,6)	NaCl , KBr, RbI, AgCl, AgBr, MgO, CaO, TiO, FeO, NiO, SnAs, UC, ScN	(b)
Blenda de cinc	Cúbica	(4,4)	ZnS , CuCl, CdS, HgS, GaP, InAs	(c)
Arseniuro de níquel	Hexagonal	(6,6)	NiAs , NiS, FeS, PtSn, CoS	(d)
Wurtzita	Hexagonal	(4,4)	ZnS , ZnO, BeO, MnS, AgI, AlN, SiC, NH ₄ F	(e)
Especies binarias de estequiometría AX₂				
  				
Fluorita	Cúbica	(8,4)	CaF₂ , UO ₂ , BaCl ₂ , HgF ₂ , PbO ₂	(f)
Antifluorita	Cúbica	(4,8)	K ₂ O, K ₂ S, Li ₂ O, Na ₂ O, Na ₂ Se, Na ₂ S	--
Rutilo	Hexagonal	(6,3)	TiO₂ , MnO ₂ , SnO ₂ , WO ₂ , MgF ₂ , NiF ₂	(g)
Especies ternarias				
  				
Perovskita	Cúbica	(Ca: 12O, Ti: 6O)	CaTiO₃ , SrTiO ₃ , PbZrO ₃ , LaFeO ₃ , LiSrH ₃	(h)
Espinela	Cúbica		MgAl₂O₄ , ZnFe ₂ O ₄ , ZnCr ₂ S ₄	(i)

* Los enlaces en los sólidos que se muestran se caracterizan por una aportación iónica importante, aunque no siempre sean mayoritariamente iónicos. ** Número de coordinación del catión, número de coordinación del anión. *** En negrita, la sustancia que da nombre al tipo de estructura.

Descripción de las estructuras de la tabla 6.12

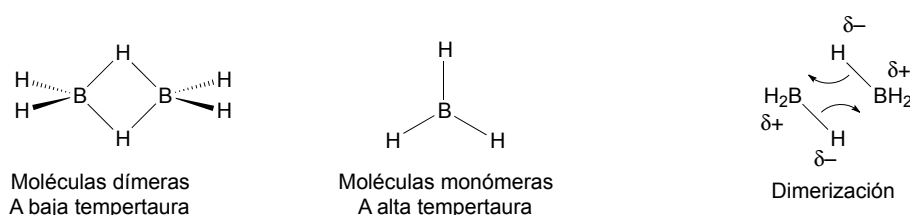
- (a) **CsCl.** Es una red cúbica primitiva, con los átomos de cloro en los vértices de la celdilla unidad y los átomos de cesio ocupando sitios de coordinación de orden 8.
- (b) **NaCl.** Esta estructura tiene una red cúbica centrada en las caras. Los átomos de Na están en una coordinación de orden 6 (octaédrica) de átomos de Cl. La estructura también puede ser vista como un empaquetamiento cúbico compacto de los iones más grandes de Cl, con los iones menores de Na ocupando todos los intersticios octaédricos.
- (c) **Blenda de cinc.** Es el polimorfo cúbico del sulfuro de cinc (ZnS). Los átomos de S forman un empaquetamiento cúbico compacto en el que los átomos de Zn ocupan la mitad de los intersticios tetraédricos.
- (d) **NiAs.** En la estructura del arseniuro de níquel, los átomos de As están dispuestos en un empaquetamiento hexagonal compacto. Los átomos de níquel ocupan los intersticios octaédricos. Así, cada níquel está rodeado de 6 As en un entorno octaédrico. Nota: los compuestos puramente iónicos tienden a adoptar una estructura de tipo NaCl (esto está de acuerdo con las *reglas de Pauling*, publicadas por Linus Pauling en 1929 para determinar las estructuras cristalinas de cristales iónicos complejos). La estructura de tipo NiAs es generalmente apropiada para compuestos AX en los que el enlace es apreciablemente metálico.
- (e) **Wurtzita.** Es el polimorfo hexagonal del sulfuro de cinc (ZnS). Los átomos de azufre están dispuestos en un empaquetamiento hexagonal compacto en el que los átomos de Zn ocupan la mitad de los intersticios tetraédricos.
- (f) **Fluorita.** El mineral fluorita es químicamente fluoruro de calcio. La estructura se puede describir como un empaquetamiento cúbico compacto de átomos de calcio en el que los átomos de flúor ocupan los huecos tetraédricos. La estructura de la antfluorita es idéntica pero los sitios de cationes y aniones están invertidos.
- (g) **Rutilo (dióxido de titanio, TiO_2).** Cada átomo de Ti está coordinado octaédricamente por 6 átomos de O. La estructura resultante puede ser visualizada en términos de octaedros que comparten caras formando cadenas. Los octaedros de cadenas vecinas comparten vértices.
- (h) **Perovskita.** La perovskita es un mineral de fórmula química CaTiO_3 . Los átomos de Ca ocupan un sitio grande dodecaordinado; los átomos de Ti están hexacoordinados por átomos de oxígeno.
- (i) **Espinela.** La espinela es un mineral de fórmula química MgAl_2O_4 , pero el nombre se utiliza de forma genérica para otros minerales de la misma estructura y composición $\text{A}^{\text{II}}\text{B}^{\text{III}}_2\text{O}_4$, donde A y B son metales en estados de oxidación II y III respectivamente. La estructura consiste en un empaquetamiento aproximadamente cúbico compacto de átomos de oxígeno con los iones divalentes (A^{II}) ocupando la octava parte de los intersticios tetraédricos y los iones trivalentes (B^{III}) ocupando la mitad de los intersticios octaédricos. La figura (i) de la tabla 6.12 muestra solamente una parte de la celdilla unidad.

Sólidos moleculares y covalentes. Cuando el enlace entre los átomos es predominantemente covalente, las sustancias pueden cristalizar en estructuras muy variadas que podemos clasificar en dos grandes categorías, moleculares y covalentes. Los sólidos moleculares están constituidos por moléculas discretas que se unen entre sí en el sólido mediante enlaces débiles (fuerzas de van der Waals). Las fuerzas que dan cohesión a la estructura sólida en los sólidos covalentes son, en cambio, de enlace covalente. Los enlaces de un sólidos covalente pueden transmitirse en las tres direcciones del espacio o limitarse esencialmente a una o dos de las dimensiones, generando estructuras en cadenas o capas que se unen entre sí mediante fuerzas débiles.

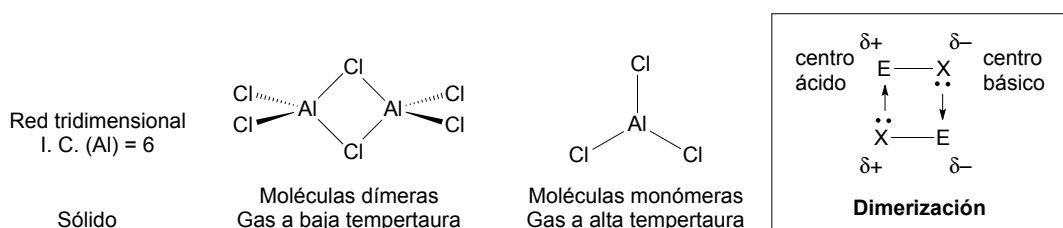
El número y geometría de coordinación de un átomo en un sólido covalente, y por tanto los parámetros esenciales de la estructura del propio sólido, vienen determinados por las características electrónicas y orbitalarias que determinan la formación y dirección de los enlaces covalentes. Es fácil comprender, por tanto, por qué los números de coordinación en los sólidos covalentes formados por elementos de los grupos principales son de seis o menores, siendo cuatro un valor muy habitual.

De sólidos moleculares a sólidos covalentes y iónicos. Desde una perspectiva general, un sólido covalente puede interpretarse como el resultado de la agregación de moléculas discretas mediante su unión con enlaces covalentes. Esto no significa que estas moléculas discretas tengan siempre una existencia real. Sin embargo, sí que se observa a menudo que las moléculas discretas que forman sustancias en fase gas, líquida o en disolución forman agregados de mayor nuclearidad (dímeros, trímeros, polímeros...) al bajar la temperatura y formar un sólido (esto es una mera consecuencia de la termodinámica que favorece los estados más ordenados a baja temperatura).

La formación de agregados moleculares se introdujo ya anteriormente. Así, en el tema 5, se señaló que las moléculas discretas de hidruro de boro, hidruro de berilio e hidruro de aluminio forman dímeros, cadenas y estructuras tridimensionales, respectivamente, incluso en gas a baja temperatura en el caso del boro o en estado sólido en el resto de ejemplos. La rara formación de este tipo de agregados en los hidruros binarios de naturaleza covalente es fácilmente comprensible por la relativamente baja estabilidad de los enlaces de 3 centros y 2 electrones que forma el hidrógeno en ellos (3c, 2e). El otro aspecto destacable es que la formación de agregados se produce en aquellos elementos situados en la frontera entre los hidruros salinos, de naturaleza iónica, y los hidruros moleculares con enlaces E–H poco polares. En otras palabras, la formación de hidrógenos puente se produce en enlaces polarizados entre hidrógenos con carga parcial negativa y centros ácidos deficientes en electrones.



La formación de agregados es más favorable en el caso de los halogenuros ya que puede producirse por cesión de un par electrónico del haluro a un centro ácido. El tricloruro de aluminio es un buen ejemplo del mecanismo que subyace en la formación de sólidos covalentes ya que forma redes tridimensionales en sólido, forma dímeros en fase gas a baja temperatura, y monómeros en fase gas a alta temperatura:



Del modelo expuesto se deduce que la formación de estructuras agregadas debe de ser más favorable en especies en las que el elemento E tenga vacantes coordinativas y sea más electropositivo, es decir, se espera que sea más favorable hacia la izquierda en un periodo y al descender en un grupo. Las tablas 6.13 y 6.15 resumen de una forma simplificada los tipos de estructuras encontradas en estado sólido para fluoruros y cloruros, respectivamente (generalmente en el estado de oxidación superior del grupo) y permiten confirmar esta predicción general. El término de redes infinitas se refiere de forma genérica tanto a redes de tipo iónico como sólidos covalentes en cadena, capas o de estructura tridimensional. La figura 6.3 representa algunas estructuras relevantes de fluoruros y cloruros de los elementos de los grupos principales. Un apoyo experimental sobre la naturaleza estructural de un sólido puede encontrarse en el

punto de fusión (tablas 6.14 y 6.16) que permite identificar aquellos sólidos de naturaleza molecular por su bajo punto de fusión.

Tabla 6.13. Clasificación estructural de los fluoruros de los elementos de los grupos principales en su máximo estado de oxidación

1	2	13	14	15	16	17
LiF	BeF ₂	BF ₃	CF ₄			
NaF	MgF ₂	AlF ₃	SiF ₄	PF ₅	SF ₆	
KF	CaF ₂	GaF ₃	GeF ₄	AsF ₅	SeF ₆	
RbF	SrF ₂	InF ₃	SnF ₄	SbF ₅	TeF ₆	IF ₇
CsF	BaF ₂	TlF ₃	PbF ₄	BiF ₅		
redes infinitas (iónicas)			redes infinitas		molecular	

Tabla 6.14. Puntos de fusión (°C) para algunos fluoruros a lo largo del 3º periodo de los grupos principales

Redes infinitas			Moleculares			
NaF	MgF ₂	AlF ₃	SiF ₄	PF ₅	SF ₆	IF ₇
996	1263	1270 (sublima)	-96 (sublima)	-83	-61	5

Tabla 6.15. Clasificación estructural de los cloruros de los elementos de los grupos principales. Se indican en el máximo estado de oxidación del grupo, cuando se conocen en tal estado. Además, se muestran algunas especies comunes en estados de oxidación inferiores.

1	2	13	14	15	16	17
LiCl	BeCl ₂	BCl ₃	CCl ₄	NCl ₃		
NaCl	MgCl ₂	AlCl ₃	SiCl ₄	PCl ₅	SCl ₂	
				PCl ₃		
KCl	CaCl ₂	GaCl ₃	GeCl ₄	AsCl ₅	SeCl ₄	BrCl
				AsCl ₃		
RbCl	SrCl ₂	InCl ₃	SnCl ₄	SbCl ₅		
		InCl	SnCl ₂	SbCl ₃		
CsCl	BaCl ₂	TlCl	PbCl ₂	BiCl ₃	TeCl ₄	ICl ₃
		TlCl ₃	PbCl ₄			
redes infinitas (iónicas)			redes infinitas	molecular	moléculas asociadas	

Tabla 6.16. Puntos de fusión (°C) y estructuras para algunos cloruros

Grupo 1	Grupo 2	Grupo 3	Grupo 4
KCl	CaCl ₂	ScCl ₃	TiCl ₄
771	782	968	-24
red infinita de NaCl (6:6)	red infinita de TiO ₂ (6:3)	red en capas (6:2)	molecular mol. TiCl ₄

Como hemos señalado, los enlaces E–X polares favorecen la formación de agregados moleculares. En el caso extremo de polaridad, el enlace se hace iónico y el sólido puede ser descrito en términos de red iónica. No solamente los elementos que forman redes infinitas de naturaleza iónica y covalente están contiguos en la tabla periódica, sino que es frecuente que sea difícil establecer una separación categórica entre ambos tipos de sólidos. Puede aducirse que un sólido iónico cuando se funde o se disuelve en agua genera iones, a diferencia de un sólido covalente. Sin embargo, no todos los sólidos iónicos son solubles en agua pero, más importante, la disolución de una sustancia o su fusión puede suponer cambios químicos importantes en la misma. Al fin y al cabo, ¡todas las sustancias, independientemente de su naturaleza en sólido, generan especies moleculares o iónicas discretas cuando subliman!. Por supuesto, la formación

de cadenas (como el BeCl_2) o láminas indica direccionalidad en las fuerzas de construcción del sólido y, por tanto, implican una naturaleza preferentemente covalente del enlace. El número de coordinación puede ser un indicio de la naturaleza del enlace en un sólido que forme redes tridimensionales, ya que el número y dirección de los enlaces covalentes está limitado por las características electrónicas y orbitarias del elemento considerado. En todo caso, la frontera trazada entre sólidos iónicos y covalentes en las tablas 6.13 (fluoruros), 6.15 (cloruros) y 6.17 (óxidos) debe de ser considerada como meramente orientativa.

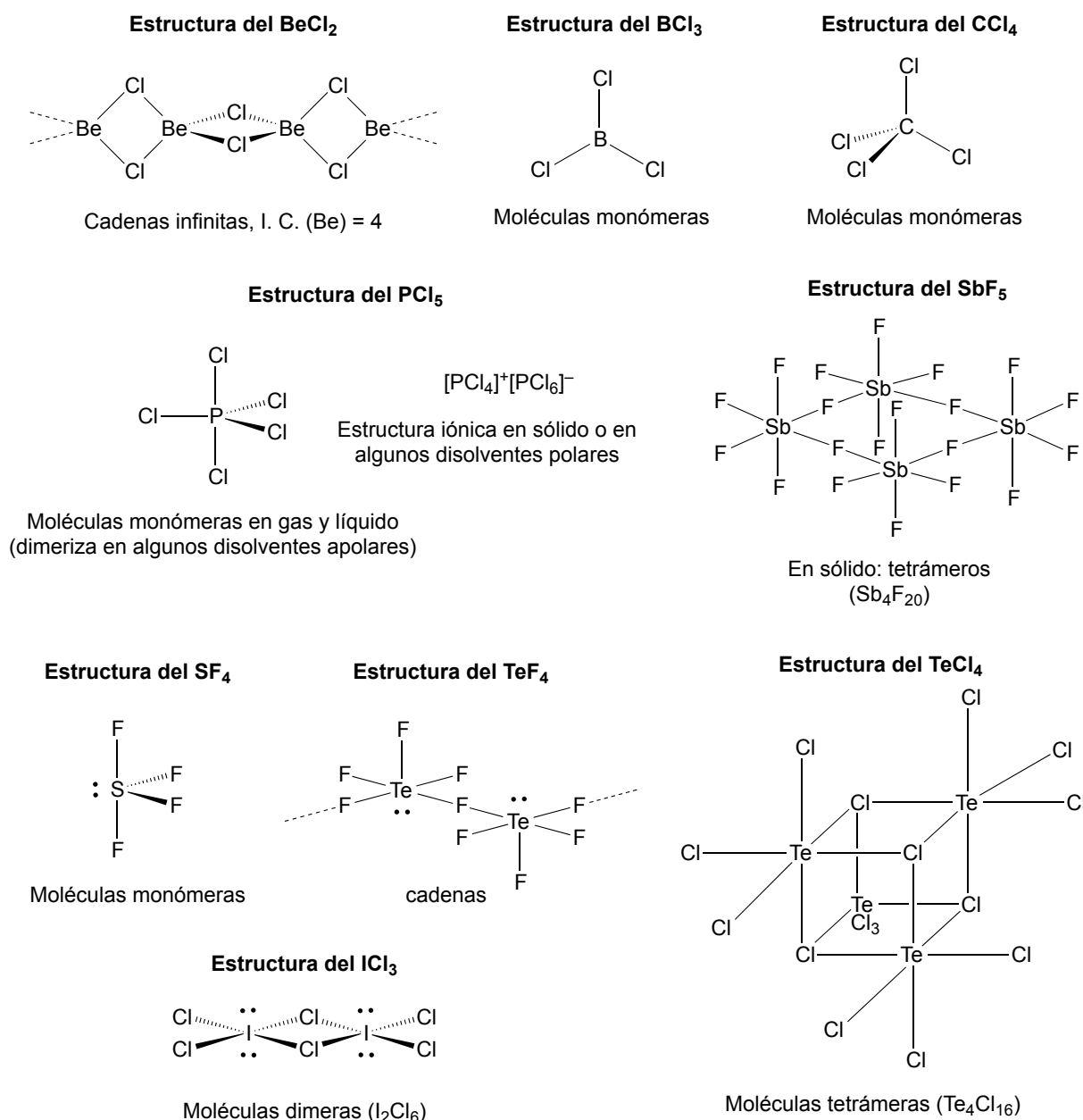


Figura 6.3. Estructuras encontradas en estado sólido para algunos cloruros y fluoruros.

Las tabla 6.13 resume de una forma simplificada los tipos de estructuras encontradas en estado sólido para algunos óxidos de los grupos principales, mientras que la figura 6.4 representa algunas de las más relevantes. La estabilidad relativa del enlace sencillo y doble EO, junto con argumentos similares a los descritos arriba para los halogenuros, nos permiten racionalizar las diferencias estructurales encontradas.

Tabla 6.13. Clasificación estructural de los óxidos de los elementos de los grupos principales

1	2	13	14	15	16	17	18
Li ₂ O	BeO	B ₂ O ₃	CO CO ₂	NO N ₂ O N ₂ O ₃ N ₂ O ₄ N ₂ O ₅	O ₂ O ₃	F ₂ O F ₂ O ₂	
Na ₂ O	MgO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	P ₄ O ₆ P ₄ O ₁₀	SO ₂ SO ₃	Cl ₂ O ClO ₂ Cl ₂ O ₇	
K ₂ O	CaO	Ga ₂ O ₃	GeO ₂	As ₄ O ₆ As ₄ O ₁₀	SeO ₂ SeO ₃	Br ₂ O BrO ₂	
Rb ₂ O	SrO	In ₂ O ₃	SnO ₂ SnO	Sb ₄ O ₆ Sb ₂ O ₅	TeO ₂ TeO ₃	I ₂ O ₄ I ₂ O ₅	XeO ₃ XeO ₄
Cs ₂ O	BaO	Tl ₂ O ₃ Tl ₂ O	PbO ₂ PbO	Bi ₂ O ₃			
redes infinitas (iónicas)			redes infinitas			molecular	

Grupo 14

CO CO₂
Moleculares

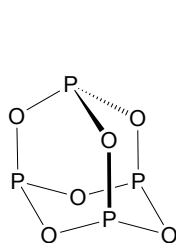
SiO₂
GeO₂ } poliméricos, I.C.(Si o Ge) = 4

SnO₂ (estructura tipo rutilo)
PbO₂ (una de las estructuras es tipo rutilo) } poliméricos, I.C. (Sn o Pb) = 6

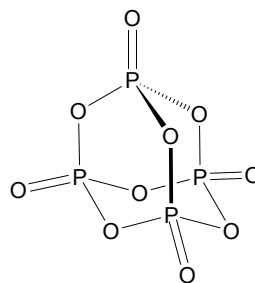
Grupo 15

N(I): NNO
N(II): NO
N(III): ON–NO₂
N(IV): O₂N–NO₂
N(V): O₂N–O–NO₂

Moleculares



P(III): P₄O₆



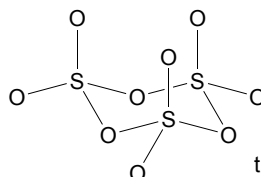
P(V): P₄O₁₀

Grupo 16

O₂, O₃: moleculares

SO₂: moléculas monómeras

SO₃: moléculas monómeras en gas, trímeros (γ–SO₃) o polímeros helicoidales (β–SO₃) en sólido.

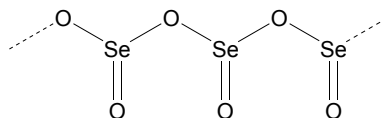


trímeros (SO₃)₃ del γ–SO₃

SeO₂: cadenas, I. C. (Se) = 3

TeO₂: red tridimensional, I. C. (Te) = 4

PoO₂: red rutilo, I. C. (Po) = 6



cadenas (SeO₂)_n

Figura 6.4. Estructuras encontradas en estado sólido para algunos óxidos.

Seminarios

estados de oxidación

- 6.1 (a) Consulte una tabla de potenciales de reducción (en medio ácido) para determinar si las combinaciones (i)–(v) reaccionarán, escribiendo, en caso positivo, el resultado de la reacción.
- | | |
|---|---|
| (i) $\text{Sn}^{2+}(\text{ac}) + \text{PbO}_2(\text{s})$ (exceso) | (iv) $\text{Sn}^{2+}(\text{ac})$ (expuesto al aire) |
| (ii) $\text{Ti}^{3+}(\text{ac}) + \text{Al}(\text{s})$ (exceso) | (v) $\text{Ti}^{+}(\text{ac})$ (expuesto al aire) |
| (iii) $\text{In}^{+}(\text{ac})$ (sin aire) | |
- (b) Señale si los resultados obtenidos en el apartado (a) encajan con las tendencias en las estabilidades relativas de los estados de oxidación de los elementos de los grupos 13 y 14 (efecto del par inerte).
- 6.2 Siguiendo el procedimiento del ejercicio anterior, compare el resultado de las siguientes reacciones para $\text{M} = \text{Ge}, \text{Sn}$ y Pb : (i) $\text{M} + \text{HCl} \rightarrow$; (ii) $\text{MX}_4 + \text{M} \rightarrow$; (iii) $\text{MCl}_2 + \text{Cl}_2 \rightarrow$.
- 6.3 Explique por qué la reactividad de los gases nobles aumenta al descender en el grupo.

energías de enlace

- 6.4 Discuta la tendencia en la longitud de enlace O–O en O_2 (1,21 Å), O_2^+ (1,12 Å), H_2O_2 (1,48 Å) y O_2^{2-} (1,49 Å).
- 6.5 Utilizando los valores de energía de enlace y considerando las reacciones $\text{E}(\text{g}) \rightarrow \frac{1}{2} \text{E}_2(\text{g})$ y $\text{E}(\text{g}) \rightarrow \frac{1}{8} \text{E}_8(\text{g})$ para $\text{E} = \text{O}$ y $\text{E} = \text{S}$, demuestre que la formación de molécula diatómicas está favorecida para oxígeno, mientras que la formación de ciclos lo está para el azufre.
- 6.6 Para un átomo dado Y, el enlace Y–F normalmente es más fuerte que el correspondiente enlace Y–Cl. Una excepción es cuando Y es oxígeno. Sugiera una razón para este hecho.
- 6.7 Sugiera una explicación para las siguientes observaciones experimentales:
- (a) Las distancias de enlace B–F, B–Cl y B–Br estimadas mediante la suma de los radios covalentes correspondientes son 1,49, 1,84 y 1,99 Å, respectivamente. No obstante, las distancias determinadas en fase gas para las moléculas BX_3 son notablemente más cortas: 1,31, 1,74 y 1,89 Å ¿Por qué?
- (b) Los polialcanos de cadena larga son estables. Así, el craqueo térmico de alcanos, utilizado en la industria petroquímica, se produce a temperaturas superiores a los 400 °C. Los polisilanos, sin embargo, tienden a descomponerse fácilmente originando SiH_4 , entre otros compuestos. Busque información sobre la descomposición de polisilanos (di, tri, tetrasilano, etc.) en un libro de texto. ¿Por qué los polisilanos son mucho menos estables que los polialcanos?
- 6.8 La entalpía de la reacción $\text{P}_4(\text{g}) \rightleftharpoons 2 \text{P}_2(\text{g})$ es de 217 kJ/mol. Si la energía de un enlace sencillo fósforo–fósforo es de 200 kJ/mol, calcule la energía del enlace triple $\text{P} \equiv \text{P}$. Compárelo con la energía de enlace en N_2 (946 kJ/mol) y sugiera una explicación para esta diferencia en las energías de enlace de N_2 y P_2 .

estructuras de halogenuros y óxidos

- 6.9 Describa y compare el enlace en las moléculas isoestructurales Ga_2H_6 y Ga_2Cl_6 .
- 6.10 Utilice las estructuras de Lewis y el modelo VSEPR para predecir las estructuras de (a) PCl_4^+ ; (b) PCl_4^- ; (c) AsCl_5 .
- 6.11 El anión $[\text{SnF}_5]^-$ tiene una estructura polimérica formada por cadenas en las que dos átomos de flúor coordinados en *cis* a cada átomo de estaño actúan de puente entre estos. Dibuje una unidad repetitiva del polímero. Establezca la esfera de coordinación de cada átomo de estaño y explique cómo se retiene la estequiometría global de $\text{Sn}:\text{F} = 1:5$ en el polímero.
- 6.12 (a) ¿Por qué las moléculas lineales Cl–Be–Cl existen sólo en fase gaseosa.
(b) Compare las estructuras en estado sólido y las propiedades químicas de BeCl_2 y CaCl_2 .

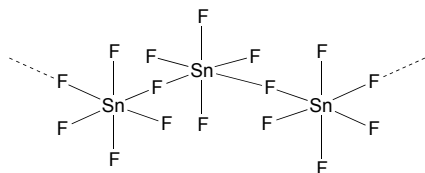
- (c) ¿Por qué los trihaluros de boro son monómeros y los de aluminio, galio e indio no lo son?
- 6.13 (a) ¿Por qué los óxidos de los metales son sólidos a temperatura ambiente, mientras que muchos óxidos de los no metales son gases en dichas condiciones?
(b) ¿Por qué los óxidos de azufre son sustancias volátiles y normalmente gases, mientras que los de selenio y telurio son sólidos?
- 6.14 Comente las siguientes tendencias de puntos de fusión o ebullición en el grupo 14 (datos en °C):
(a) Fusión de óxidos MO_2 : -57 (C), 1730 (Si), 1120 (Ge), 1130 (Sn), 290 (Pb, desc.).
(b) Ebullición de fluoruros MF_4 : -128 (C), -87 (Si), -37 (Ge, subl.), 705 (Sn, desc.), 600 (Pb, desc.).
- 6.15 ¿Qué diferencias estructurales presentan los óxidos de nitrógeno, fósforo y arsénico en estado de oxidación (III)? Busque las estructuras en libros de texto de Química Inorgánica.
- 6.16 Describa el enlace en el dióxido de cloro, en el anión clorito y en el óxido de dicloro. Prediga el orden de distancias de enlace cloro–oxígeno en estas especies. Compruebe si su deducción se ajusta a la realidad buscando las distancias encontradas experimentalmente en libros de texto de Química Inorgánica.

Soluciones a los seminarios

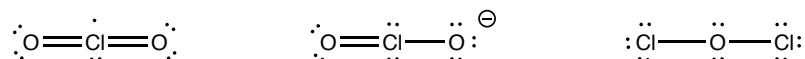
- 6.1 (a) (i) $\text{Sn}^{2+}(\text{ac}) + \text{PbO}_2(\text{s}) + 4 \text{H}^+(\text{ac}) \rightarrow \text{Sn}^{4+}(\text{ac}) + \text{Pb}^{2+}(\text{ac}) + 2 \text{H}_2\text{O}(\text{l})$; $\varepsilon^\circ = 1,70 - 0,15 = 1,55 \text{ V}$; (ii) $3 \text{Ti}^{3+}(\text{ac}) + 2 \text{Al}(\text{s}) \rightarrow 3 \text{Ti}^{4+}(\text{ac}) + 2 \text{Al}^{3+}(\text{ac})$; $\varepsilon^\circ = 1,25 + 1,68 = 2,93 \text{ V}$; (iii) $3 \text{In}^+(\text{ac}) \rightarrow \text{In}^{3+}(\text{ac}) + 2 \text{In}(\text{s})$; $\varepsilon^\circ = -0,126 + 0,444 = 0,318 \text{ V}$; (iv) $2 \text{Sn}^{2+}(\text{ac}) + \text{O}_2(\text{g}) + 4 \text{H}^+(\text{ac}) \rightarrow 2 \text{Sn}^{4+}(\text{ac}) + 2 \text{H}_2\text{O}(\text{l})$; $\varepsilon^\circ = 1,23 - 0,15 = 1,08 \text{ V}$; (v) $\text{Ti}^+(\text{ac}) + \text{O}_2(\text{s}) \rightarrow$ No hay oxidación de Ti^+ a Ti^{3+} ; $\varepsilon^\circ = 1,23 - 1,25 = -0,02 \text{ V}$.
(b) Recordemos que al bajar en un grupo del bloque p se estabilizan generalmente los bajos estados de oxidación. Esta premisa es coherente con los siguientes hechos: (i) plomo(IV) se reduce a plomo(II) en presencia de estaño(II), que se oxida a estaño(IV); (ii) talio(III) es reducido a talio(I) con aluminio, que se oxida al estado de oxidación III; (iii) indio(I) desproporciona en indio(III) e indio(0), aunque podríamos tener dudas sobre si la reacción es o no favorable. (iv) y (v) Sn(II) se oxida a Sn(IV) al aire, pero Tl(I) no se oxida a Tl(III). Como puede observarse, el efecto del par inerte es una guía cualitativa útil para explicar las tendencias generales de reactividad observadas en las reacciones anteriores. Sin embargo, no permite predecir de forma inequívoca el signo del potencial electroquímico en cada una de ellas.
- 6.2 El resultado de estas reacciones se puede encontrar en los libros de texto de Química Inorgánica recomendados para la asignatura. Además, se pueden consultar los diagramas de Latimer (anexos al tema 3) para calcular el potencial electroquímico de estas reacciones en fase acuosa. (i) $\text{M} + \text{HCl} \rightarrow \text{MCl}_n + \text{H}_2$; Sn y Pb reaccionan, $n = 2$; Ge no reacciona; (ii) $\text{MX}_4 + \text{M} \rightarrow \text{MX}_2$; favorable en el orden $\text{Pb} > \text{Sn} \approx \text{Ge}$; (iii) $\text{MCl}_2 + \text{Cl}_2 \rightarrow \text{MCl}_4$; favorable en el orden $\text{Ge} \approx \text{Sn} > \text{Pb}$.
- 6.3 Los gases nobles forman compuestos en estados de oxidación positivos con oxígeno y flúor, principalmente. La formación de los compuestos es más favorable cuando las energías de ionización son más bajas, es decir con los elementos más pesados del grupo. Los gases nobles tienen el octeto completo por lo que también podría aducirse la necesidad de disponer en la capa de valencia de orbitales d vacíos. La disponibilidad de orbitales d no debe de ser, sin embargo, una condición suficiente ya que no se conocen compuestos del argón a pesar de disponer de orbitales $3d$ en su última capa electrónica.
- 6.4 Las distancias de enlace de las especies de dióxígeno siguen la secuencia de los órdenes de enlace correspondientes. Según el modelo de OM, O_2 (OE = 2), O_2^+ (OE = 2,5) y O_2^{2-} (OE = 1). El enlace O–O en H_2O_2 es sencillo, como en el caso del anión peróxido, lo que justifica la similitud de distancias de enlace.
- 6.5 La energía media de enlace O=O (494 kJ/mol) es muy superior a la de dos enlaces sencillos O–O (142 kJ/mol por enlace), por lo que la reacción de formación de moléculas diatómicas está termodinámicamente favorecida (-249 kJ para O_2 frente a -142 kJ para O_8 por cada mol de átomos de O que reaccione). En cambio, la energía media de enlace S=S (431 kJ/mol) es inferior a la de dos enlaces sencillos S–S (226 kJ/mol por enlace), por lo que la reacción de formación de octaazufre está termodinámicamente favorecida (-215 kJ para S_2 frente a -226 kJ para S_8 por cada mol de átomos de S que reaccione).
- 6.6 Las energías de enlace mencionadas están recogidas en la tabla 6.9 del texto. La corta distancia de enlace entre oxígeno y flúor hace que las repulsiones entre sus pares solitarios sean intensas, lo que reduce la energía total del enlace.
- 6.7 (a) La interacción $\pi(\text{B-halógeno})$ entre el orbital p vacío del boro y uno de los pares libres del halógeno (ver tema 3) refuerza el enlace y hace que la distancia de enlace sea menor que la esperada para un enlace puramente sencillo. Por otra parte, esta interacción π es más intensa en el orden $\text{Br} < \text{Cl} < \text{F}$, por lo que la distancia de enlace con el flúor es la que más se acorta.
(b) El disilano (Si_2H_6) es estable por largo tiempo en condiciones normales, pero descompone rápidamente a 300°C ; el trisilano (Si_3H_8) descompone lentamente en condiciones normales, mientras que el tetrasilano (Si_4H_{10}) lo hace rápidamente.

La menor estabilidad de los polisilanos está relacionada con la menor fortaleza del enlace Si-Si (222 kJ/mol) comparado con el C-C (346 kJ/mol). En general, la tendencia a la concatenación en el grupo 14 ($C \gg Si > Ge \approx Sn \gg Pb$) refleja el debilitamiento progresivo de los enlaces E-E (ver tabla 6.5). Por ejemplo. Se conocen polisilanos y poligermanos de longitud de cadena de hasta 6 (Si_6H_{14}) y 9 átomos (Ge_9H_{20}) respectivamente, pero únicamente silano (SiH_4) y disilano (Si_2H_6) son estables indefinidamente a 25 °C.

- 6.8 La entalpía de una reacción se puede estimar como la diferencia entre las energías de enlace de los productos y de los reactivos. La energía de la reacción $P_4(g) \rightarrow 4 P(g)$ se puede estimar en $6 \times 200 = 1200$ kJ/mol ya que la molécula de tetrafósforo (P_4) contiene 6 enlaces sencillos P-P. La energía de la reacción $2 P_2(g) \rightarrow 4 P(g)$ es $2 \times E(P \equiv P)$, ya que los dos átomos de la molécula de P_2 están enlazados mediante un enlace triple. Si se resta la segunda ecuación química de la primera, se obtiene $P_4(g) \rightleftharpoons 2 P_2(g)$, por lo que $1200 \text{ kJ/mol} - 2 \times E(P \equiv P) = 217 \text{ kJ/mol}$. De aquí se deduce que $E(P \equiv P) = (1200 - 217)/2 = 491$ kJ/mol.
- 6.9 El sistema de enlace del puente Ga-Cl-Ga está formado por dos enlaces convencionales de dos centros, dos electrones, uno de los cuales es formalmente el resultado de la cesión de un par solitario del cloro al galio. Dado que el hidrógeno no posee más que un electrón, el puente Ga-H-Ga tiene una naturaleza de enlace muy diferente y se trata de un enlace deslocalizado tricéntrico de dos electrones, como el descrito para el diborano.
- 6.10 a) Tetraédrica (T_d); b) balancín o tetraedro deformado (C_{2v}); c) bipirámide trigonal (D_{3h}).
- 6.11 El número de átomos de flúor por átomo de estaño en la fórmula estequiometría del polímero (cinco) tiene que ser igual a (número de átomos de flúor terminales) + (número de átomos de flúor puente/2). Como el número de átomos de flúor puente es igual a dos, el número de átomos de flúor terminales tiene que ser de cuatro para que la fórmula estequiométrica sea SnF_5 .



- 6.12 (a) El berilio en la molécula de dicloruro de berilio en un ácido de Lewis con dos orbitales disponibles para aceptar pares electrónicos. Por ello, en el estado sólido, las moléculas se agregan formando estructuras poliméricas en cadena en las que los cloruros actúan de puente entre los átomos de berilio. (b) El dicloruro de berilio es un sólido covalente que adopta una estructura en cadenas en las que el índice de coordinación del berilio es 4. El índice de coordinación del berilio en estructuras covalentes está limitado por la disponibilidad de orbitales en la capa valencia (1 orbital s y 3 orbitales p). El dicloruro de calcio es un sólido iónico con estructura de rutilo (TiO_2) en la que el índice de coordinación del calcio es de 6. Debido a la naturaleza iónica del enlace, el índice de coordinación del calcio está más relacionado con la relación de tamaño de catión y anión que con el número de orbitales de valencia. (c) El boro tiene una menor tendencia a ampliar su índice de coordinación. En este hecho influye su menor tamaño, pero probablemente también, en el caso de los trihaluros de boro, la reducción de la acidez del boro por la interacción $\pi(B-\text{halógeno})$ descrita en el tema 3A.
- 6.13 (a) Los óxidos de los metales de los grupos principales forman redes infinitas, en el caso de los metales más electropositivos por su naturaleza iónica y en el resto por la formación favorable de puentes de oxígeno. Los óxidos de los no metales forman habitualmente moléculas monómeras (sobre todo los no metales de menor tamaño), u oligómeras de bajo peso molecular. (b) Al bajar en el grupo se favorece la formación de enlaces sencillos puente $X-O-X$ frente a los dobles terminales $X=O$, por lo que se favorece la agregación de las moléculas.
- 6.14 (a) El dióxido de carbono es una sustancia molecular, mientras que los óxidos de silicio, germanio, estaño y plomo forman redes extendidas tridimensionales (el SiO_2 tiene varias formas polimórficas que se discuten en el tema 7: cuarzo- α y β , tridimita- α y β y cristobalita- α y β ; Ge, Sn y Pb comparten una estructura de tipo rutilo, aunque GeO_2 y PbO_2 tienen también otras formas polimórficas). El elevado punto de fusión de la sílice se puede relacionar con la fortaleza de los enlaces Si-O-Si. La descomposición del PbO_2 a 290 °C se puede relacionar con la desestabilización del estado de oxidación IV al bajar en el grupo. (b) Los fluoruros de carbono, silicio y germanio tienen naturaleza molecular. El aumento del punto de ebullición es un reflejo del aumento del peso molecular. Los fluoruros de estaño y plomo son isoestructurales y forman capas infinitas.
- 6.15 Los óxidos de nitrógeno, fósforo y arsénico en estado de oxidación III son todos de naturaleza molecular. Las estructuras de los óxidos de nitrógeno y fósforo en estado de oxidación III (N_2O_3 y P_4O_6) se muestran en la figura 6.4. El óxido de arsénico(III) es isoestructural con el de fósforo(III).
- 6.16 Las estructuras de Lewis que se pueden proponer para el dióxido de cloro, el anión clorito y el óxido de dicloro son:



Se predice que las tres entidades moleculares serán angulares y la fortaleza del enlace Cl-O aumentará en el orden $\text{ClO}_2 > \text{ClO}_2^- > \text{Cl}_2\text{O}$. Los datos experimentales avalan esta hipótesis; las distancias y ángulos de enlace son 1,47 Å y 117,5° para ClO_2 , 1,57 Å y 111° para ClO_2^- , y 1,70 Å y 111° para Cl_2O .